

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-223265

(43)Date of publication of application : 11.08.2000

---

(51)Int.Cl. H05B 33/04  
H05B 33/14

---

(21)Application number : 11-025022

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 02.02.1999

(72)Inventor : HIMESHIMA YOSHIO  
FUJIMORI SHIGEO

---

(54) LIGHT-EMITTING DEVICE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the growth of dark spots for a long time in the severe damp and heat conditions and to stably hold the characteristics of an element by covering a light-emitting device with a protective film of silicon, nitrogen and hydrogen.

SOLUTION: Components consisted of silicon, nitrogen and hydrogen are effective for the protective film of a light-emitting device. If a protective film material has a film thickness of 50 nm or more, it shows shielding effects. A film thickness usable in the severe damp and heat conditions is 0.1-20  $\mu\text{m}$ , preferably 0.2-2  $\mu\text{m}$ . The silicon, nitrogen and hydrogen as components for constituting the protective film are essential. Among them, if a hydrogen content is low, the characteristics of the protective film becomes excellent. Specifically, the ratio of an average number of atom forming the protective film is preferably nitrogen/silicon =0.1-1.6, and hydrogen/silicon =0.2-1.2, further preferably, nitrogen/silicon =0.3-0.6, and hydrogen/silicon =0.4-0.8.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.12.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-223265

(P2000-223265A)

(43)公開日 平成12年8月11日(2000.8.11)

(51)IntCl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームト(参考)

H 0 5 B 33/04

H 0 5 B 33/04

3 K 0 0 7

33/14

33/14

A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平11-25022

(22)出願日

平成11年2月2日(1999.2.2)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 姫島 義夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 藤森 茂雄

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB13 BB00 BB01 CA01

CB01 DA00 DB03 EB00 FA01

FA03

(54)【発明の名称】 発光素子

(57)【要約】

【課題】湿熱条件下においても、長期間にわたって有機薄膜発光素子を安定に駆動できる保護膜に関する。

【解決手段】陽極と陰極の間に発光を司る物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、該素子が珪素、窒素そして水素からなる保護膜によって被覆されたことを特徴とするものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】陽極と陰極の間に発光を司る物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、該素子が珪素、窒素そして水素からなる保護膜によって被覆されたことを特徴とする発光素子。

【請求項 2】保護膜を構成する原子の平均原子数比が窒素／珪素＝0.1～1.6かつ水素／珪素＝0.2～1.2であることを特徴とする請求項 1 記載の発光素子。

【請求項 3】保護膜を構成する原子の平均原子数比が窒素／珪素＝0.3～0.6かつ水素／珪素＝0.4～0.8であることを特徴とする請求項 1 記載の発光素子。

【請求項 4】窒素源として窒素気体を使用して作製された保護膜によって被覆されたことを特徴とする請求項 1～3 のいずれか記載の発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気エネルギーを光に変換できる素子であって、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機などの分野に利用可能な面状発光体用の発光素子およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合する際に発光するという有機積層薄膜発光素子の研究が近年活発に行われるようになってきた。この素子は、薄型、低駆動電圧下での高輝度発光、蛍光材料を選ぶことによる多色発光が特徴である。

【0003】有機積層薄膜素子が高輝度に発光することは、コダック社の C. W. Tang らによって初めて示された (Appl. Phys. Lett. 51 (12) 21, p. 913, 1987)。コダック社の研究グループが提示した有機積層薄膜発光素子の代表的な構成は、ITO ガラス基板上に正孔輸送性のジアミン化合物、発光層であり、かつ電子輸送層でもあるトリス (8-ヒドロキシキノリノラト) アルミニウム、そして陰極として Mg:Ag を順次設けたものであり、10V 程度の駆動電圧で 1000 cd/m<sup>2</sup> の緑色発光が可能であった。現在は、上記の素子構成要素の他に発光層と機能分離された電子輸送層を設けているものなど構成を変えているものもあるが、基本的にはコダック社の構成を踏襲している。

【0004】有機積層薄膜発光素子は、優れた特性を持っているが大気中の水分や酸素によってその特性が著しく損なわれるという問題があり、何等かの方法によって素子を保護する必要がある。

【0005】従来知られている保護膜または封止方法として、炭素または珪素を含有する無機アモルファス保護

膜 (特開平 7-161474 号公報)、ECR (Electron Cyclotron Resonance) プラズマ CVD 法 (特開平 8-111286 号公報) などの方法が考案されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来技術では十分な遮蔽効果がなくて長期間の放置や湿熱環境下においてダークスポットと呼ばれる非発光部が経時的に広がったり、保護膜を形成するのに基板加熱を行うために、素子を構成する有機物の変質や形態変化が起こって素子特性が低下したり破壊されたりしてしまう。また、内部応力が残るために素子に悪影響を与えることも問題であった。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、陽極と陰極の間に発光を司る物質が存在し、電気エネルギーにより発光する素子であって、該素子が珪素、窒素そして水素からなる保護膜によって被覆されたことを特徴とする発光素子である。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明において陽極は、光を取り出すために透明であればよく、その成分としては、インジウム、錫、金、銀、亜鉛、アルミニウム、クロム、ニッケル、酸素、窒素、水素、アルゴン、炭素から選ばれる少なくとも一種の元素からなることが多い。しかし、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリ (3,4-エチレンジオキシチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなど、特に限定されるものでない。本発明において好ましい例は、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化錫インジウム (ITO) があげられる。バターニング加工などを施すディスプレイ用途などでは、加工性に優れた ITO が特に好適な例としてあげることができるが、表面抵抗を下げたり電圧降下抑制のために少量の銀や金などの金属が含まれていても良い。また、錫、金、銀、銅、亜鉛、インジウム、アルミニウム、クロム、ニッケルをガイド電極として使用することも可能である。中でもクロムは、ブラックマトリックスとガイド電極の両方の機能を持たせることができることから好適な金属である。

【0009】透明電極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できればよいので限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例えば 300 Ω/□ 以下の ITO 基板であれば素子電極として機能するが、現在では 10 Ω/□ 程度の基板の供給も可能になっていることから、低抵抗品を使用することが特に望ましい。ITO の厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶことができるが、通常 50～300 nm の間で用いられることが多い。また、本発明において透明な電極とは、可視光の光線透過率が 30% 以上であれば使用に大きな障害はないが、理想的には 100% に近い方が好まし

い。ITO電極などは80%以上の光線透過率を示すものもあるが、表面抵抗が低いものは光線透過率が低いものが多いので、素子特性とのバランスを取りながら選択する必要がある。基本的には、透明な電極は可視光全域にわたってほぼ同程度の透過率を持つことが好ましい。これはある特定の波長にのみ吸収のある透明電極を使用した場合、実際の発光色が透明電極を透過することによって変化することがあるためである。従って、通常は発光色そのままで使用したいので平均的な透過率が必要となる。但し、色を変えたい場合は積極的に吸収を持たせることも可能であるが、通常はカラーフィルターや干渉フィルターを用いて変色させる方が技術的には容易である。

【0010】また、ガラス基板はソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられ、また厚みも機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、0.5mm以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、SiO<sub>2</sub>などのバリアコートを使用したソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用できる。ITO膜形成方法は、電子ビーム法、スパッタリング法、化学反応法など特に制限を受けるものではない。

【0011】陰極は、電気伝導性がある電子の注入を実現できるものであれば特に限定されない。具体的には、白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、炭素、パラジウム、クロム、アルミニウム、インジウムなどの金属、またはこれら金属を用いた合金、例えばMg:Ag、Al:Liなどが好ましい例として挙げられる。また、陰極とそれと接する有機層の間に、Li、Na、K、Mg、Ca、LiF、LiOH、金属塩化合物などの物質を介在させてもよい。これらの物質は組合せによって、その存在量が変わるので規定はできないが、比較的少量でも機能する場合が多い。この場合、電極の材質は上記物質を単独で使用しても高い性能を得ることができ、電極の形成の容易さや安定性を考慮すると銀、アルミニウム、インジウムなどが特に好ましい例として挙げることができるが、これらの金属を含む合金を使用することも可能である。これらの電極の作製法も抵抗加熱、電子線、スパッタリング、イオンプレーティング、ペーストのコーティングなど導通を取ることができれば特に制限されない。

【0012】発光を司る物質とは、1)正孔輸送層/発光層、2)正孔輸送層/発光層/電子輸送層、3)発光層/電子輸送層、4)以上の組合わせ物質を一層に混合した形態、そして、5)発光層単独のいずれであってもよい。即ち、素子構成としては、上記1)~3)の多層積層構造の他に、4)5)のように発光材料単独または発光材料と正孔輸送材料および/または電子輸送材料を含む層を一層設けるだけでもよい。

【0013】正孔輸送層は正孔輸送材料単独で、あるいは正孔輸送材料と高分子結着剤により形成され、正孔輸送材料としてはN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミン(TPD)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(1-ナフチル)-4,4'-ジアミン( $\alpha$ -NPD)などのトリフェニルアミン類、N-アルキル(例えばN-メチルカルバゾール、N-エチルカルバゾール)またはN-アリルカルバゾール(N-フェニルカルバゾール、N-(3-メチルフェニルカルバゾール)、N-ナフチルカルバゾール)の多量体(特に3、6位で結合された2~5量体)、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やフタロシアニン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどが好ましいが特に限定されるものではない。これらの正孔輸送材料は、単独で用いる他にITO電極と正孔輸送層の間にバッファ層を設けることもできる。これにより素子の整流特性が向上したり連続駆動での素子特性の安定化が行える。具体的な材料としては、銅フタロシアニンに代表されるフタロシアニン系化合物、キナクリドン系化合物、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン系高分子またはそのオリゴマー、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)などチオフェンやアニリン、ピロールの誘導体ポリマーまたはオリゴマー、ポリシランが使用できる。これらの化合物は、前記透明電極や正孔輸送材料の中に見出される場合があるので上記材料に限定されることはない。またバッファ層以外に、正孔輸送層は単独で形成してもよいし、二種類以上を混合または積層してもよい。

【0014】発光材料は主に以前から発光体として知られていたアントラセンやピレン、そして前述のトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウムや10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン金属錯体の他にも、例えば、ビススチリルアントラセン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリバラフェニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体などが使用できる。また発光層に添加するドーパントとしては、前述のルブレン、キナクリドン誘導体、ジアザインダセン誘導体、フェノキサゾン660、DCM1、Nile Red、ペリノン、ペリレン、クマリン誘導体などがそのまま使用できる。

【0015】電子輸送材料は、電界を与えられた電極間において、陰極からの電子を効率良く輸送することが必要であり、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが望ましい。そのためには電子親和力



が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質としてトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノラト)ベリリウム、2-(4-ビフェニル)-5-(4-*t*-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(*t*-BuPBD)などのオキサジアゾール系誘導体、薄膜安定性を向上させたオキサジアゾール二量体系誘導体の1,3-ビス(4-*t*-ブチルフェニル-1,3,4-オキサジゾリル)ビフェニレン(OXD-1)、1,3-ビス(4-*t*-ブチルフェニル-1,3,4-オキサジゾリル)フェニレン(OXD-7)、トリアゾール系誘導体、フェナントロリン系誘導体などがある。

【0016】以上の正孔輸送層、発光層、電子輸送層に用いられる材料は単独で各層を形成することができるが、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルホン、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などの硬化性樹脂などに分散させて用いることも可能である。

【0017】発光を司る物質の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、コーティング法など特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着が特性面で好ましい。層の厚みは、発光を司る物質の抵抗値にもよるので限定することはできないが、10~1000nmの間から選ばれる。

【0018】電気エネルギーとは主に直流電流を指すが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力、寿命を考慮するとできるだけ低いエネルギーで最大の輝度を得られるようにするべきである。

【0019】この様にして作製された発光素子は、主に大気中の湿度で劣化を起す傾向がある。一番顕著に現れるのは、発光面内にダークスポットと称される非発光部位が成長する現象である。ダークスポットは、通常大気中に置いておくだけでも急激に成長するため、素子を湿度から守るために何等かの保護膜若しくは封止が必要になる。最も簡便な方法の一つとして、素子を作製してからその上に湿度を通さない保護膜を形成する方法が挙げられる。

【0020】本発明者らは、この保護膜に珪素、窒素そして水素からなる成分でできた保護膜が有効であることを見出した。本保護膜は、本発明の組成を作りうるあらゆる方法が使用できるが、一般的にはスパッタリング、PE-CVDやその他のCVD法、電子ビーム蒸着など真空プロセスが簡便に使用できる。

【0021】本発明の保護膜の材質は基本的に湿度の透過率が極めて低いが、その効果には膜厚が影響する。膜厚が薄すぎると素子を十分に覆うことができずダークスポットの発生が起こる。一方、膜厚が厚い場合には、十分な遮蔽効果が得られるために厚い方が好ましいと言える。但し、膜厚を厚くするには真空プロセスの場合、成膜時間と内部応力について最適な条件を決める必要がある。例えば、成膜された保護膜の内部応力として $1 \times 10^{10}$  Dynes/cm<sup>2</sup>以下が好ましく、更に好ましくは $1 \times 10^8$  Dynes/cm<sup>2</sup>以下であるが、膜厚や成膜条件で適切な値に調整することができる。内部応力の測定法としては、基板の片側に膜を成膜して基板を片持ち梁とし、そのたわみからStoneyの式から求める方式や、シリコンウェハー上に成膜してそのたわみをレーザー光で測定する方法などが挙げられる。

【0022】上記事項に鑑みて、本発明の保護膜材料は50nm以上の膜厚があれば遮蔽効果を示すが、厳しい条件(湿熱条件など)での使用を可能にする膜厚としては、0.1~20μm、好ましくは0.2~2μm、更に好ましくは0.3~1μmが好ましい膜厚である。

【0023】次に本発明の保護膜の組成について述べる。まず第一に本保護膜を構成する主成分として珪素、窒素、水素が必須である。中でも水素の含有量が低いと保護膜としての特性が優れていることを見出した。具体的には、保護膜を構成する原子の平均原子数比が窒素/珪素=0.1~1.6かつ水素/珪素=0.2~1.2であることが好ましく、更に窒素/珪素=0.3~0.6かつ水素/珪素=0.4~0.8であることが、より好ましい比率である。

【0024】尚、これら平均原子数比は、ラザフォード後方散乱分析法(RBS)で測定できる。これは、固体に高エネルギーのイオンを打ち込み、原子核同士の弾性衝突(ラザフォード散乱)によって散乱してきたHeイオンのエネルギーを調べることによって、固体内の元素分布についての情報を得るものである。

【0025】水素の量比を低減する手法としては幾つかの方法がある。例えばスパッタリングのターゲットの組成比を変えることや、CVDでの原料ガスの組成やその比率を変化させる方法である。例えば、CVDにおける場合、窒化珪素膜を作製するための窒素源として通常アンモニアを使用する。これを窒素ガスに変更することによってアンモニアに起因する膜内への水素原子の導入量が減り、遮蔽効果を示す膜が得られる。

【0026】本保護膜を形成させるに際して、下地の材

料については特に制限はない。通常素子の陰電極の上に形成されることになるので、前記記載の陰電極材料の上にそのまま形成することも可能である。しかし、その他にも前述の発光材料として記載された有機物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート、テフロン、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、ポリ尿素、ポリウレタン、ポリバラキシレンなどの高分子化合物若しくはオリゴマー、酸化珪素、酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム、酸化チタンなどの無機化合物などの少なくとも一種を介在させてから保護膜を設けることもできるし、逆に保護膜を設けてからこれらの化合物の少なくとも一種からなる膜を形成させてもよい。

【0027】更に、素子の封止を確実にするために上記保護手段に加えて背面板、シートまたはフィルムを使用した封止を行うことも可能である。即ち、保護手段を施した素子の背面側（保護手段側）にガラス、プラスチック（PETやPENなどのポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリ塩化ビニリデン、ポリフェニレンスルフィド、塩化ビニリデン、テフロン、エポキシ、アイオノマーなど、水分または酸素との接触を抑制できる材料なら限定されない）フィルム、シート、または板、そしてその表面にアルミニウム、酸化珪素や他のプラスチックとの積層によって更に透過性を抑制したフィルム、シート、または板、アルミナやジルコニアに代表されるセラミックシートまたは板、金属シートまたは板（ステンレス、アルミニウム、鉄、銅など如何なるものでも良いが、電気的短絡が問題になる場合は、表面に絶縁物質を配置させることができる）など水分または酸素との接触を抑制できるものを配置し、これを用いて封止する。

【0028】封止の方法は、上記背面板、シートまたはフィルムを何等かの方法で素子および／または基板と密着させることにより行われる。具体的には周辺部分を密着させる方法と、素子上を含む領域を密着させる方法がある。しかし、どちらの方法においても外気と素子領域が接することを抑制できるように密着させることが肝要である。密着手段として代表的なものには樹脂がある。樹脂は外気を通しにくい性質と密着性があれば特に制限はないが、好適な例としてエポキシ樹脂、シアノエチレン樹脂、アクリル樹脂、ノボラック樹脂、ポリイミド樹脂などの樹脂（この場合、熱硬化、光硬化、自然硬化など特に制限はない）や低融点ガラス、銅等の金属などが挙げられるが特に制限はない。

【0029】また、背面板と張り合わせる場合には、素子基板と背面板の間の何れか若しくは全部のスペースに乾燥剤や吸着剤、若しくはゲッターと呼ばれる物質を存在させておくことができる。この様にすれば、封止された内部領域に吸着した水分や他の揮発性物質を吸着出来るため、素子に悪影響を及ぼしにくくなる。具体的な材

料としては、塩化カルシウム、五酸化二磷、ゼオライト、酸化バリウム、シリカゲル、アルカリ金属、アルカリ土類金属などを例示することができるが、特にこれらに限定されない。

【0030】更に、本発明において保護膜を形成する際に下地をクリーニングすることも可能である。一例として酸素プラズマ、アルゴンプラズマ、窒素プラズマ、RIE処理、ハロゲン若しくは三フッ化窒素処理、UV照射、UV-オゾン洗浄が挙げられるが特に限定を受けるものではない。また、保護膜まで真空一貫プロセスで作製し、表面に汚れが付着しないようにして保護膜を作製してもよい。この様に、クリーニングプロセスは、保護膜の密着性や膜質を高くできる場合があるが、特に行わなくても十分な遮蔽性が発現できれば省略することができる。

【0031】

【実施例】以下、実施例および比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0032】実施例1

ITOガラス基板を所定の大きさに切り出し、12mm幅のITO帯が残るようにエッチングした。この基板を洗浄した後にUV-オゾン処理を施してから真空蒸着機にセットして $1 \times 10^{-4}$  Paにまで真空引きした。そしてアルミナを0.3nm/秒の速度で20nm蒸着し、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミンを0.3nm/秒の速度で100nm蒸着し、続いてタンタル製クヌーセンセルからトリス(8-ヒドロキシキノリノラト)アルミニウム(III)を同じく0.3nm/秒の速度で30nm蒸着した。真空中で5×5mm角の素子ができるようにマスクをセットした後、タングステンボートから0.1nm/秒の速度でリチウムを0.5nm蒸着し、0.5nm/秒の速度でアルミニウムを200nm蒸着した。本サンプルを蒸着装置からCVD装置中に移して減圧にし、プラズマ発生状態に置いてシランガスと窒素ガスを導入して、素子の上部および端部全てが覆われるように窒化珪素保護膜(厚さ0.4μm)を形成した。この時の窒素ガスフローは、160cc/分、シランガスフローは20cc/分、アトマイザーパワー(Atomizer Power)60Wであり、基板は加熱しなかった。

【0033】ここで形成された窒化珪素保護膜の組成を後方散乱測定装置AN-2500(日新ハイボルテージ(株)製、測定条件:入射エネルギー2.3MeV、入射角75deg、試料電流2.5nA、入射イオン4He<sup>+</sup>、入射ビーム径0.2mm)で測定を行ったところ、窒素/珪素=0.37、水素/珪素=0.54であった。

【0034】本サンプルを60℃、相対湿度80%の条

件で保存したところ、平均直径（3点） $27\mu\text{m}$ のダークスポットの径は、144時間で $31\mu\text{m}$ 、720時間で $32\mu\text{m}$ 、そして1104時間後でも $32\mu\text{m}$ であった。また、素子のエッジ部の浸食による非発光領域の拡大は観察されなかった。

#### 【0035】実施例2

CVDコーティングを行う前にコーティング面に酸素ブラズマ処理を施して、表面を洗浄した以外は実施例1と同様にしてサンプルを作製した。

【0036】本サンプルを $60^\circ\text{C}$ 、相対湿度80%の条件下で保存したところ、平均直径（3点） $28\mu\text{m}$ のダークスポットの径は、144時間後で $30\mu\text{m}$ であった。また、素子のエッジ部の浸食による非発光領域の拡大は観察されなかった。

#### 【0037】実施例3

実施例1のN,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミンをN,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-4,4'-ジアミン( $\alpha$ -NPD)に変えた他は、実施例1と同様に窒化珪

素保護膜を形成した素子を作製した。本素子を露点 $-100^\circ\text{C}$ の雰囲気下でガラス基板を背面板として周囲をエポキシ樹脂（アラルダイトXNR3101）で封止したサンプルを作製した。

【0038】本サンプルを $80^\circ\text{C}$ 、相対湿度80%の条件下で保存したところ、平均直径（3点） $23\mu\text{m}$ のダークスポットの径は、120時間後で $24\mu\text{m}$ 、820時間後で $25\mu\text{m}$ であった。また、素子のエッジ部の浸食による非発光領域の拡大は観察されなかった。

#### 10 【0039】比較例1

保護膜として $0.4\mu\text{m}$ の酸化珪素を電子ビーム蒸着で設けた以外は実施例と全く同様に素子を作製し、素子を大気中1週間放置した後に発光させたところ、平均直径（3点） $23\mu\text{m}$ のダークスポットは素子発光面の大部分に広がり、発光領域の方が少ない状態になった。

#### 【0040】

【発明の効果】本発明は、湿熱条件下においても長期間ダークスポットの成長を抑制し、安定に有機薄膜発光素子の特性を保つことができる保護膜である。